

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-190075

⑬ Int. Cl.³
 C 09 K 7/02
 C 04 B 13/24
 E 21 C 37/00

識別記号
 場内整理番号
 2104-4H
 6542-4G
 7143-2D

⑭ 公開 昭和57年(1982)11月22日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑮ 水性セメント組成物を用いて地下岩層を処理する方法並びに該組成物

⑯ 発明者 チャールズ・ウェイン・スミス
 アメリカ合衆国オクラホマ州73
 533ダンカン・スブルース1106

⑰ 特願 昭57-64871

⑰ 出願 昭57(1982)4月20日

優先権主張 ⑯ 1981年4月20日 ⑮ 米国(US)
 ⑰ 255963

⑰ 発明者 ジヨン・キース・ボルチヤード
 アメリカ合衆国オクラホマ州73
 533ダンカン・ブリムロウズ911

⑰ 出願人 ハリバートン・カンパニー
 アメリカ合衆国オクラホマ州73
 536ダンカン・ビー・オウ・ド
 ロア-1431ボイス・ド・アーク
 ・ストリート1015

⑰ 代理人 弁理士 成島光雄

明細書

1. 発明の名称

水性セメント組成物を用いて地下岩層を処理する方法並びに該組成物

2. 特許請求の範囲

1) 粘土を含む透水性岩層に近い帯域を充填し、該粘土を粘土安定剤で処理する方法において、塗膜、糊、漆またはそれらを組合せたカチオン性群を含む分子量約4,000乃至6,000,000を有する水溶性有機カチオンポリマーを、少なくとも約0.1重量%の汎膜を含む汎膜を生ずるような有効濃度で水性無機セメントスラリーに混合することを特徴とする方法。

2) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約1,000である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約10,000である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

4) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約

40,000である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

5) 有機ポリマーの平均分子量が少なくとも約80,000である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

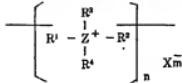
6) 有機ポリマーの平均分子量が約100,000~3,000,000の間にある特許請求の範囲第1項に記載の方法。

7) 有機カチオン性ポリマーが次の単位の少なくとも1つから導かれたポリマーの単位を含む特許請求の範囲第3項に記載の方法:

2-アクリロキシエチルジメチルスルホニウム；
 グリシルトリピチルホスホニウム；ジメチルエチレンアンモニウム；1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレン；1,4-ビス(2-ジエチルアミノエチル)ベンゼン；1,4-ジブロモブタン；ジメチルアミン；エピクロロヒドリン；1,3-ビス(3-(ジメチルアミン)プロピル)尿素；4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニル；N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン。

シン；1,4-ジクロロブタン；4-クロロビリジン；1-(4-ビリジル)-3-クロロブロパン；ビラジン；1,2-エチレンジクロライド；ビニルトリメチルアンモニウム；ビニル-4-ペンジルトリメチルアンモニウム；4-(2-(ジエチルアミノ)エチル)ステレン；メタクリレート；メタクリルアミド-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ-6-ヒドロキシノナメチレン；3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチル-アンモニウム；アクリルアミド-3-ブロピルトリメチルアンモニウム；4-ビニル-N-メチル-ビリジニウム；N-メチルビリジン；およびジアルリジメチルアンモニウム。

8) 有機カチオン性ポリマーが次式によつて規定されたポリマー単位の主要部を有する実質上の直鎖ポリマーである特許請求の範囲第1)項に記載の方法。



載の方法。

10) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がポルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第8)項に記載の方法。

11) R¹, R², R³ および R⁴ が脂肪族または脂環族なる特許請求の範囲第9)項に記載の方法。

12) R¹, R², R³ および R⁴ の少なくとも1つが芳香族なる特許請求の範囲第9)項に記載の方法。

13) Z が環素のカチオンなる特許請求の範囲第10)項に記載の方法。

14) Z が構のカチオンなる特許請求の範囲第10)項に記載の方法。

15) Z が環素のカチオンなる特許請求の範囲第10)項に記載の方法。

16) 有機カチオン性ポリマーが次式によつて規定されたポリマー単位の主要部を有する実質的に直鎖状のポリマーである特許請求の範囲第1)項に記載の方法。

〔式中：

R¹は2-40の炭素原子を含む脂肪族、脂環族または芳香族または水素基である。

R², R³ および R⁴ は0-6の炭素原子および0-2の異種原子、すなわち環素または環素を含むR¹の如く別個に規定された基である。;

Z は環素、構または環素から別個に選れたカチオンである。;

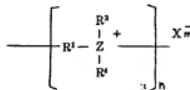
X はアニオンである。;

m はXの原子価を持ち、ポリマー単位のカチオン性荷電を均衡するに十分な整数である。;

n は約400-6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なモノマーまたはポリマー単位の数に等しい整数である。

そして、ここにR群及び異種原子の数と配置は化学構造と原子価が安定なポリマーを生ずるようなものである。

9) 前記有機ポリマーの分子量は少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体はポルトランドセメントの著量を含む特許請求の範囲第8)項に記



〔式中：

R¹は2-40の炭素原子を含む2価アルキル群である。

R²は0-6の炭素原子を有する直鎖アルキル基、分岐アルキルまたは水素である。

R³はR² と一緒に規定された基であるが、R³ とは別個のものである。Z が環素ならば、R⁴ は存在しない。;

Z は環素、構または環素から選かれた1つを含むカチオンである。

X はアニオンである。

n は約400-6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマーにおけるモノマー数に等しい整数である。

m は電気的中性を維持するに必要なアニオン数に等しい整数である。】

17) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの著量を含む特許請求の範囲第16) 項に記載の方法。

18) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第16) 項に記載の方法。

19) R^1 が 2-1-2 の炭素原子を含む実質的に直鎖状のアルキル基であり、 R^2 が 1-3 の炭素原子を含む特許請求の範囲第18) 項に記載の方法。

20) R^1 が 2-1-2 の炭素原子を含む分枝性アルキル群で、 R^2 および R^4 が 1-3 の炭素原子を含む実質上の直鎖アルキル群である特許請求の範囲第17) 項に記載の方法。

21) R^1 が実質上 2-1-2 の炭素原子を含む直鎖状アルキル基で、 R^2 および R^4 の少なくとも 1 つが分枝性アルキル群なる特許請求の範囲第17) 項に記載の方法。

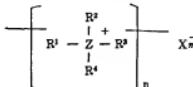
22) Z が塗装のカチオンである特許請求の範囲

第17) 項に記載の方法。

23) Z が塗のカチオンである特許請求の範囲第17) 項に記載の方法。

24) Z が塗装のカチオンである特許請求の範囲第17) 項に記載の方法。

25) 有機カチオン性ポリマーが実質上次式により限定されたポリマー単位を有する直鎖状ポリマーである特許請求の範囲第1) 項に記載の方法。



(式中：

R^1 は 2-4 の炭素原子を含む有機の脂肪族、脂環族または芳香族基または水素基である； R^2 が脂環族ならば、 Z 、 R^2 、 R^3 または R^4 の 1 つまたはそれ以上は環内にある。； R^2 、 R^3 および R^4 は 0-6 の炭素原子および水素または塗装原子を含有する 0-2 の異種原子を含む R^1 のように別個に限定さ

れた有機の基である。；

R^1 が脂環族ならば、それは番下級のポリマー鎖内に 1 つの基を含む。；

Z が塗装ならば R^1 は存在しない。；

Z は塗装、焼成または塗装から導かれた 1 つを含むカチオンである。；

X はアニオンである。；

n は約 4,000-6,000,000 の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマー内のモノマー単位の数に等しい整数である。

そして m は電気的中性を維持するに必要なアニオン数に等しい整数である。；

26) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体が著量のボルトランドセメントを含む特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

27) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

28) R^1 、 R^2 および R^4 が実質的に直鎖状脂肪族基である特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

29) R^1 が脂環族基であり、 R^2 、 R^3 及び R^4 が別個に実質上の直鎖脂肪族基である特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

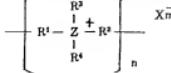
30) R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが芳香族の基を含む特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

31) Z が塗装のカチオンなる特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

32) Z が塗のカチオンなる特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

33) Z が塗装のカチオンなる特許請求の範囲第25) 項に記載の方法。

34) 有機カチオン性ポリマーが次式により限定されたポリマー単位を有する実質的に直鎖状のポリマーである特許請求の範囲第1) 項に記載の方法。



〔式中：

R^1 はアリル、アルキル、アリルアルキル、アルキルアリル、アルケニルまたはそれらの組合せである。;

ここで、 R^2 がアルキル、アルキルアリルまたはアリルなる時は、それはエチレン系、アセチレン系、アリル、酸素、ヒドロキシル、カルボニル、共原子価ハロゲンまたは窒素、構、または硫黄を包含する 0-2 の異種群を含むか、または添付され、正規の共有結合においては部分酸化されたスルホン、またはオニウム状態に在る。しかしエチレン系またはアリルを除外すれば異種群は直接 Z に結合しない。;

R^3 はアルキルであるか、存在せず、あるいは R^3 の如く別個に限定される。;

R^4 は 1-6 の炭素原子、水素を含むアルキル、またはそれは 1 個形態 R^4 の如く別個に限定される。

R^5 は R^2 の如く別個に限定される。しかしこが硫黄ならば、 R^5 は存在しない。;

乙は窒素、構、または硫黄から導かれた、それ

らを含むカチオンである。;

X はアニオンである。;

n は約 4,000 ~ 6,000,000 の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー単位の数に等しい整数である。; そして m は底気中性を維持するに必要なアニオンの数に等しい整数である。)

35) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 1,000 で、前記無機セメント固体が著しいボルトセメントを含む特許請求の範囲第 34) 項に記載の方法。

36) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約 40,000 で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第 34) 項に記載の方法。

37) R^1 および R^2 が別個な実質上直鎖状アルキル基で、 R^3 および R^4 の少なくとも 1 つが芳香族の基を含む特許請求の範囲第 36) 項に記載の方法。

38) R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が別個な実質上直鎖状のアルキル、アリルアルキルまたはアルキルアリル

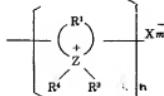
基で、 R^3 及び R^4 の少なくとも 1 つが 0-2 の異種群を含む特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

39) Z が窒素のカチオンなる特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

40) Z が構のカチオンなる特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

41) Z が硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第 35) 項に記載の方法。

42) 有機カチオン性ポリマーが次式により限定されたポリマー単位の主要部を有する実質的に直鎖状のポリマーである特許請求の範囲第 1) 項に記載の方法。



〔式中：

R^1 は乙を含む異節環式環を形成するアルキレン、不饱和アルキレン、置換アルキレン、または置換不饱和アルキレンであり、異節環式環は脂肪族、

オレフィン系または不飽和度による芳香族である。; ここでは置換基は環内に含まれ、環に付属されたまたは分岐枝に添付されたアルキル、アルケニル、アルキニル、アリルまたは異種群を含む。; ここでは異種原子は窒素、酸素、ヒドロキシ、カルボニル、共原子価ハロゲン、構または硫黄、正規の共有原子価ではオニウムまたは酸化状態の例えばホスフェートまたはスルホンを含む。; しかし、異種群がなければ直鎖乙に結合される。;

R^2 は存在しないか、水素基または 1-6 の炭素原子及び 0-2 の酸素または窒素原子を含む有機の基である。;

R^3 は R^2 と同じく別個に限定される；しかしこが硫黄なる時は R^3 は存在である。;

Z は窒素、構または硫黄から導かれたそれらを含むカチオンである。;

X はアニオンである。;

n は約 4,000 ~ 6,000,000 の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー単位の数に等しい整数である。; そして m は重

的中性を維持するに必要なアニオンの数と等しい整数である。)

43) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体が重量のボルトランドセメントを含む特許請求の範囲第42)項に記載の方法。

44) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第42)項に記載の方法。

45) R¹がアルキレンまたは不飽和アルキレンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

46) R¹が置換アルキレン、または置換不飽和アルキレンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

47) R²が存在しない、特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

48) R²およびR⁴が別個に1~6の炭素原子を含む脂肪族なる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

49) R²およびR⁴の少なくとも1つが別個に少な

くとも1つの異種原子を含む特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

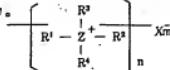
50) Zが窒素のカチオンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

51) Zが構のカチオンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

52) Zが硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第43)項に記載の方法。

53) 硫素、硫黄、構またはそれらの組合せのカチオン性群を含む、分子量約4,000~6,000,000の水溶性有機カチオンポリマーを無機セメントスラリー中に有効濃度で添加して成ることを特徴とする透過程性岩層近くの帯域に充填し、粘土を安定化せしめるセメント組成物。

54) 有機カチオンポリマーが次式によつて限定されたポリマー単位の主要部を有する実質的に直鎖状のポリマーである特許請求の範囲第53)項に記載の組成物。



に記載の組成物。

55) 前記有機ポリマーの分子量が少なくとも約10,000で、前記無機セメント固体がボルトランドセメントの主要部を含む特許請求の範囲第54)項に記載の組成物。

57) Zが窒素のカチオンなる特許請求の範囲第56)項に記載の組成物。

58) Zが構のカチオンなる特許請求の範囲第56)項に記載の組成物。

59) Zが硫黄のカチオンなる特許請求の範囲第56)項に記載の組成物。

3. 発明の詳細を説明

本発明は改良されたセメント接合組成物および特に地下岩層を透過する油及びガス井戸をセメント接合するセメント化方法における、それらの使用に関する。特に本発明はセメント接合組成物から失われ、地下岩層を透過する流体によつて惹き起される透過程性の損害を減少する添加物の使用に係る。さらに詳細に云えば、本発明はセメントスラリーから失われた流体による岩層の侵入に起因

(式中、

R¹は2~40の炭素原子を含む脂肪族、脂環族または芳香族基または水素基である。;

R²、R³およびR⁴は0~6の炭素原子及び0~2の硫素または窒素を含む、異種原子または基を包含するR¹の如く別個に限定された基である。;

Zは窒素、構または硫黄から別個に選れたカチオンである。

Xはアニオンである。

mはXの原子価により、ポリマー単位のカチオン性荷電を均衡させるに十分な整数である。

nは約4,000~6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なモノマーまたはポリマー単位の数に等しい整数である。

そしてここにR³群および異種原子の数及び配置は化学的構造と原子価が安定なポリマーを生ずるようなものである。)

55) 前記の有機ポリマーの分子量が少なくとも約1,000で、前記無機セメント固体が重量のボルトランドセメントを含む特許請求の範囲第54)項

する粘土の崩壊。粘土の粒子崩壊及び移動によつて惹き起される透通性損害を減少するセメント接着組成物中の粘土安定剤の如きある種のカチオン性有機ポリマーの使用に関する。この失われた液体が粘土安定剤として作用するカチオン性有機ポリマーを含む時、粘土崩壊及び粘土粒子の崩壊が防止される。これは岩層の透通性の減少及びその結果生ずる油井の生産性の損失を防止する。

ポリマー類成物は水の損害を減少するためのセメント接着組成物への添加物として以前から使用されて来た。例えば、米国特許第3,943,996号及び第3,931,096号は水性セメントストラリーからの液体損失を減少するためのメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムポリマーの使用を示している。米国特許第2,614,998号はセメント化組成物の液体減少添加物として部分加水分解アクリルアミドポリマー及びポリアクリル酸のアルカリ金属塩の使用を記載している。米国特許第3,491,049号及び第3,511,314号は水性セメントストラリーの液体減少添加物としてポリアルキ

レン-ポリアミン、ポリアルキレンイミン及びこれらポリマーと酸性化合物との反応生成物の使用を示している。米国特許第3,359,225号ではセメントストラリーからの遊離水の分離を防止するためポリビニルビロリドンの使用が記載されている。追加の先行技術文献については下記のものが引用される。

特許番号	発明者	公告日
第3,856,088号	エリスク	1974年12月24日
第4,012,327号	ブースその他	1977年3月15日
第3,242,986号	ハウア	1966年3月29日
第3,271,307号	ディクソン	1966年9月6日
第3,287,145号	ファインシャー	1966年11月22日
第3,500,929号	アイラースその他	1970年3月17日
第2,745,815号	ミユクセル	1956年3月15日
第3,878,895号	ウェーランドその他	1975年4月22日
第3,923,100号	ベロスその他	1975年12月2日
第3,254,719号	ルーツ	1966年6月7日
第3,407,878号	エンゲル	1968年10月29日
第3,979,304号	ファインシャーその他	1976年9月7日
第3,979,305号	ファインシャーその他	1976年9月7日
第3,998,773号	クリンケルマイヤー	1976年12月21日
第4,024,918号	クリンケルマイヤー	1977年5月24日

上記の先行技術文献においては、液体損失添加物はセメントストラリーから岩層への液体損失の容積を減少したが、液体の損失を完全には除去しなかつた。岩層とは無関係の水による岩層の侵入は粘土の膨脹および(または)粘土の崩壊と微細粒子の移動を惹き起しうる。どの方法も粘土の膨脹および(または)粘土の崩壊および微細粒子の移動を惹き起しうる。: いずれの方法も油またはガスを運ぶ岩層の炭化水素生産性を著しく減少する毛細管流路の部分的または完全な阻止を起しうる。マックローリンその他は、1976年10月3~6日、ニューオーリンズのSPEの第51回年次技術会議及び展示会において提示されたSPE報告書第6008号、「油及びガスを生産する岩層中の粘土を処理する水性ポリマー」と題する文献中の地下岩層において遭遇した粘土の惹き起し及び粘土に生じた透通性の損害の機序を詳細に記載している。(ここに参考文献とし合体した)

粘土安定化第明に関する先行技術はここに引用され、および(または)討論された文献中に記載

されている。ここに引用および(または)討論された関連文献の各々はいかなる目的に對しても必要と思われる程度に引用され、ここに合体されている。他の先行技術の文献は下記の如くである。

1.2.4

第2,761,843号	第3,625,684号
第2,801,984号	第3,660,431号
第2,801,985号	第3,666,810号
第2,940,729号	第3,738,437号
第3,334,689号	第3,741,307号
第3,382,924号	第3,827,495号
第3,419,072号	第3,827,500号
第3,422,890号	第3,833,718号
第3,483,923号	第3,974,220号
第3,494,965号	第4,069,365号
第3,578,781号	第4,073,763号
第3,603,399号	第4,158,521号

2.5 パークマン、J.H.; アブラムス、A.; ダーレイ、H.C.H.; 「新しい水の流出作業において粘土を安定化する油被覆方法」

SPE-4786、岩層損失調節におけるエイムシンボジウム SPE、ニューオーリンズ、1974年2月7~8日

26. コフベル、クラウド E.; ジエニングス、ハーレイ X.; オヨヒリード、M.G.; 「ヒドロキシアルミニウムで処理した井戸からの野外試験結果」 ジャーナルオブペトロリウムテクノロジー (1973年9月) pp.1108-1112

27. グラハム、ジョン W.; モノグレン、P.H.; 及びオソバ、J.S.; 「水圧で破壊した油井の生産性に及ぼす砂の可塑能力を支持する影響」 ベトロリウム処理、エイム、216巻(1959年)

28. ハウアー、ウエイン F.; 「炭化水素生産に及ぼす粘土の影響」 SPE-4785、岩層損失調整におけるエイムシンボジウムの SPE、ニューオーリンズ、2、1974年2月7~8日

29. ハウアー、ウエイン F.; 「モントモリ

ロナイトにおける界面活性剤の吸着」 クレイ及びクレイミネラルズ、バーガモンプレス (1970) 18巻 97~105頁

30. フーパー、M.F. 及びバトラー、G.B.; 「イオン含有ポリマーにおける最近の進歩」 ジャーナルポリマー・サイエンス、シンポジウム版 45、1-37 (1974年)

31. ジャクソン、ケルン C.; テキストブックオブリソロジー、マクグローハルブンカンパニー (1970) (ライブラリーオブコングレスカタログカード #72-95810) 95-103頁

32. セング、B.K.G.; 粘土-有機反応の化学、ジョンワイラー・アンドソンズ (1974) (ライブラリーオブコングレスカタログカード #74-12524) 1-16頁

33. ベレー、C.D.; 「透通性減少阻止のため加水分解可能金属イオンが粘土を安定化する方法」 SPE-2188、テキサス州ヒューストン、エイムの SPE 第 43 回

年次秋期集会、(1968年9月29日~10月)

34. ミルヘム社、「ミルヘムスシェール-トロール、粘着性頁岩は最早あなたを留め得ない」 DF-5-75IM.

35. ケマージー社、「粘土及び砂の微細調節のためのペーマフィックス及びペニマフローにより最大生産を保持せよ」

36. ウィリアムス、L.H. 及びアンダーダウン、D.R.; 「新しいポリマーは恒久的粘土の安定化処理を提供する」 1980年1月28~29日、カナダベーカースフィールド岩層損害調節に関する第4回シンポジウムの SPE において提供され SPE ベーパー第 8797。

37. ヤング、B.M.; マックローリン、H.C. 及びボルシヤード、J.K.; 「粘土安定化剤-高溫蒸気中のそれらの有効性」 ジャーナルオブペトロリウムテクノロジー 32, 2121 (1980年)。

粘土安定剤としてのカチオン性有機ポリマーの使用は先行技術において述べられて来た。マックローリンその他 (SPE 6008) は砂利詰め、水圧破砕、酸化化、砂の強固化及び頁孔作業並に水の産出の開始に先行する生産井戸、水注入井戸及び空気またはガス及び水または起泡剤剤及び化学的しつくい注入におけるカチオン性有機ポリマー-粘土安定剤の使用を記載している。米国特許、第 4,158,521 号は頁孔及び井戸の剝離作業にジメチルアミン-エビクロロヒドリン-コポリマーの使用を記載している。ヤング、マックローリン及びボルシヤード (J.ペトロリウムテクノロジー, 32, 2121 (1980)) は水蒸気注入井戸におけるカチオン性有機ポリマー-粘土安定剤の使用を述べている。

セングは粘土が連続された $M_{2-} (OH)_4$ オクタヘドラー、(ここに M は 2 個 (例えば、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} など) または 3 個 (例えば、 Al^{3+}) の金属カチオンである) の薄板で連続されたシリカ Si (O, OH)₄ テトラヘドラの薄板で構成された構造を有する結晶性氷物から成ることに注目した。

1 : 1 の比での圧縮は一般的の層式: $Mg_2 Si_4 O_8 (OH)_4$ を有するカオリナイト (kaolinite) のようないホルフイクタ粘土を生ずる。2 : 1 の比における圧縮は一般的の層式 $Mg_2 Si_4 O_8 (OH)_4$ を有するスマクタイト (smectite) のようないトリモルフイクタ粘土を生ずる。

代表的には、ボルトランドセメントは圧縮された石灰石および (または) オイスター殻 (oyster shells) および (または) マール (marl) 2 部に、粉碎した粘土および (または) 灰岩 (shale) と鉄鉱石の 1 部を加えたものから製造される。模範として示されたボルトランドセメント中に見出された化学的複合物は下記のように概括されている。

模範的なボルトランド
セメント中に見出される化学的複合物

複合物	式	標準記号
トリカルシウム アルミネート	$3CaO \cdot Al_2O_3$	Ca_A
トリカルシウム シリケート	$3CaO \cdot SiO_2$	Ca_S

特開昭57-190075 (B)

B-ジカルシウムシリケート	$2CaO \cdot SiO_2$	Ca_S
テトラカルシウムアルミニフエライト	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	Ca_AF

この表は材料試験のアメリカ協会、フィラデルフィア、p. (1970年) の ASTM 標準、II 部から採つたものである。

API 等級のボルトランドセメントの組成と性質は下表に与えられる。

API 等級のボルトランドセメント
の代表的組成と性質

API 等級	複合物 (%)				ワグナー 微細度 (mm)
	Ca_A	Ca_S	Ca_AF	Ca_S	
A	53	24	8+	8	1,600乃至1,800
B	47	32	5-	12	1,600乃至1,800
C	58	16	8	8	1,800乃至2,200
D 及び E	26	54	2	12	1,200乃至1,500
G 及び H	50	30	5	12	1,600乃至1,800

この表はニューヨーク (1974年)、API の 19 版 API 標準 10A、「油井セメント及びセメント添加物の明細書」から採られたものである。

粘土及びセメントはともにシリカ及びアルミニウム物質を含んでいる。マツクローリンはカチオン性有機ポリマーが粘土表面に露出された時、粘土の処理または粘土上の液膜が実質上即時性のあることに注目した。マツクローリンおよび共同研究者はまたカチオン性有機処理液が透明であるべきこと、すなわちカチオン性ポリマーを液膜に含む堅固体を含まないことを強調した。

それ故、セメント組成物が 1% 以下の (乾燥セメントの重量に対し) カチオン性有機ポリマー粘土安定剤を含む形態で水和される時、セメントスラリーから岩層へ失われた液膜または液膜中の粘土安定剤の濃度はこの液体によつて吸収された粘土を安定化するに充分であり、かくして岩層に対する透通性の損害及び炭化水素生産性の損失および必然的な炭化水素生産性の減少、すなわち井戸の不活性化を防止することは驚くべきものであつた。; これは、また換言すればカチオン性ポリマーの重要な性質がセメント固体により吸着されず、むしろカチオン性ポリマーの充分な濃度がスラリー

の水相及び近隣の岩層または地床中の粘土を有効に処理するために失われた液膜中に残存していることである。

カチオン性有機ポリマー粘土安定剤はある種の液体消失添加物、減速剤、促進剤およびセメントスラリー中に多く用いられる他の添加物と両立しうることである。しかしながら、カチオン性有機ポリマーと各添加物との両立性は個々に測定されねばならない。カチオン性有機ポリマーは通常スラリーから近くの透過しうる岩層への液体を減少するに使用される実質上加水分解されたポリアクリルアミドまたはポリアクリル酸またはセメントの固化を促進させるのに多く使用されるリグノスルホネートなどのアニオン性基を含む添加物と両立できる。

本発明の混合物のために使用されるカチオン性ポリマーの種類はポリマー鎖に配列された塩基、酸、または強酸であるカチオン性基、群または原子を有し、鎖の垂下部分または垂下分枝鎖には原子をカチオン性とするため付基または連合さ

れた他の基、原子または群を有する有機の水溶性ポリマーを含む。カチオン性ポリマーは好ましくは各様り返えしモノマーまたはポリマー単位に少なくとも1つのカチオン性原子を有する。しかしカチオン性原子の濃度は低い。カチオン性原子を含むポリマー単位は対応する原子がカチオン性でない同じ型の重合性単位によつて乱雑に分離されるか、あるいは異なる2つポリマー性の単位により分離されることもありうる。それが塗装、焼、または乾燥であることはある種のポリマー単位ではカチオン性でないかもしれない。そしてカチオン性ポリマーは乱雑なパターンで、規則正しいか、あるいは乱雑なパターンで、あるいはポリマー類を通じてある規則正しいパターンで連鎖された1つ以上または多数の型のポリマー単位を有するコポリマーでもよい。これらはコポリマーは2つまたはそれ以上の、例えば約2乃至6の異なる型のポリマー単位を含む。これらはモノマー単位の混合物、プレポリマー分子の混合物、またはこれららの混合物の初期重合によつてつくることができる。

コポリマーはまたポリマー類が形成された後のある種のポリマー単位の変形。置換または両立しうる置換基との間の反応によつてもつくられる。上述した種類のカチオン性ポリマーは、ここでは実質上直鎖状の有機カチオン性ポリマーとして引用される。

本発明の充填、射入またはセメント化の方法において、有機多カチオン性ポリマーは通常水溶性でいかかる従来方法ででもセメントに添加できる。有機ポリマーは他の乾燥成分との配合前、配合中、または配合後に乾燥セメント上に噴霧することも、あるいは乾燥セメントと乾燥配合することもできる。有機ポリマーは乾燥された粉状材料として添加することもできるが、通常は水性懐厚物として取り扱われる。もろ水性の懐厚物または他の粗粒中の懐厚物として乾燥セメント添加されるなら、それは乾燥成分上に噴霧するか。またはこれと充分に混和され、添加される水の量はセメントの早期水和または反応を阻止するため低くすべきである。有機ポリマーはまたセメントストラリー単独ま

たは他の添加物と一緒にするために使用する水とも混合できる。ポリマーはまたそれが混合された後にセメントストラリーに添加也可能である。

有機ポリマーは約0.1～2.0重量%の乾燥セメント濃度のセメントストラリーに使用されるのが望ましい。濃度は乾燥セメントの少なくとも1.0重量%であることが望ましいがそれより多くてもよい。最大濃度は経済性と所望の粘土安定化度のみによつて支配される。セメントストラリー-伊液中の有機ポリマー濃度は少なくとも伊液の約0.1重量%であるべきである。この濃度はストラリー中のポリマーの初期濃度およびセメントまたは存在する他の材料によつて吸収された量により支配される。ストラリーから失われた伊液の少なくとも約0.1重量%のポリマーの上記量は直接の粘土を含む岩層を処理するための流体中の有機ポリマーの有効量であると考えられる。伊液中の有機ポリマーの最少濃度は一般にセメントストラリー水相の少なくとも0.3重量%またはそれ以上の水性セメントストラリーの最小濃度に対応する。この濃度はストラリー

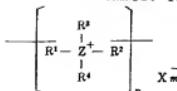
中のアニオニ性懐体または添加物と不可逆的に反応する有機ポリマーを含まず。水性懐体または伊液中の分散および近傍岩層の粘土処理には最早や利用できない。効果的な粘土処理能力は塩水および(または)清水を使用する。特に酸性化流体を用いた処理後の流れ試験に付される粘土岩層になんらかの劣質的減少があれば、これを防止する処理または処理する濃度であると考えられる。効果的な粘土安定性であることは簡単に無駄試験だけでなく動的条件の下で透過性における流れに対する抵抗、すなわち透過性の減少を測定せねばならない。その理由は多くの添加物は粘土を集積せしめるために使用できるが、効果的な粘土安定剤ではないからである。

本発明の有機多カチオン性ポリマーが使用しらるセメントは一般にポルトランド、シリケート、アルミニオート、それらの混合物及び同様なセメントの如き無機セメントである。好ましい種類のセメントはその種類がここにセメントまたはポルトランドセメントとして引用されるポルトランドセ

メントの相当量を含んでいる。ここに限定された相当量は固体または限定された相の約25重量%またはそれ以上を意味し、主要部は限定される固体または固相の約50重量%またはそれ以上を意味する。これらの種類の固体または固相はシリカ、砂、パラライト、フライアッシュ、バーミクタイト、グル(ペントナイトのような粘土)、モントモリロナイト及びこれに類するものなどの不活性または比較的不活性な添加物を含まない。しかし、場合によりかかる添加剤は補助のセメント系を生ずるため、他の成分と組み合わせて、例えば、フライアッシュまたはシリカおよび(または)アルミナの他の資源はポゾンセメントをつくるため石灰石とともに使用できる。さらにまた、粘土型およびアニオン性添加物は特別な処理を要する有機カチオン性ポリマーまたは過剰な有機ポリマーを妨害する。

好みしい種類のカチオン性ポリマーは次の繰り返しポリマー単位：

規則網57-190075 (10)



(式中、 R^1 は2~4の炭素原子を含む脂肪族、脂環族または芳香族の基、または水素基である。 R^2 、 R^3 および R^4 は R^1 と同じく限定された独立の基であり、0~6の炭素原子および水素または窒素のような限定された0~2の異種原子を含む。 Z は独立的に脂環、環または環黄から選れたカチオンである。 X はカチオンの荷電を均衡するためのハライド、ナイトレート、サルフェート、バイサルフェイト、カーボネート、ハイドロオキサイド、ボレート、オキサイド、アジド、サイアナイドまたはホスフェートのようなアニオンである。 n は X の原子価を有し、ポリマー単位のカチオン荷電を均衡するに十分な整数である。そして n は約400~6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なモノマーまたはポリマー単位の数に等しい整数である。 R 群と異種原子の数と配列は

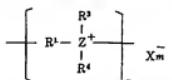
化学構造と原子価が安定なポリマーを生ずるようなものである。例えば、 R^1 が脂環族である時、 Z および他の R 基の全部または一部はポリマー鎖内にあつても、またはなくてもよい。 Z が酸素である時、 R 基の1つは存在しないか、または R 基の2つまたはそれ以上は結合されていると考えてもよい。

R または炭化水素の基は直鎖状、分枝状または脂環族の基、芳香族の基、不飽和炭化水素の基でもよく、カルボニル、カルボキシル、エステル、ハライド、アゾ、アミノ、シアノエーテル、メルカブト、スルホニル、ニトロ、ケト及び類似の基を含む。 R 基はまた1価または2価でもよく、種々の連結するまたは末端の原子価を有する。

上式によつて示されるように、鎖内の繰り返し単位を連結する結合は不確定である。これらの結合は单一の R 群を通じ、または2つの R 群を通じて連結されてもよく、あるいは若し R 群が環式構造で連結されているならば、結合はすべての R 群を通じて繰り返しポリマー単位に連結すると

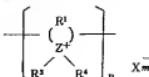
考へてもよい。

1つの好みしい種類のポリマーは実質的に乱雑な、規則正しいまたは封鎖性の繰り返しポリマー単位の全部または主要部分または次式：



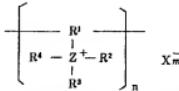
(式中、 R^1 は2~4の炭素原子、好みしくは2~12の炭素原子を含む2価の直鎖状または分枝鎖のアルキル群である。 n は水素または1~6の炭素原子、好みしくは1~3の炭素原子を含む直鎖状または分枝状鎖のアルキル基である。 Z は R^1 と同じく限定された基であるが、 R^1 と異なるものでもよい。 X はカチオンの荷電を均衡するに十分な整数である。): そして Z 、 n 及び n は上記の同一である。): によって限定されたその組合せである。

他の好みしい種類のカチオン性ポリマーは次式



〔式中、 R^1 は上記と同じに限定されたカチオニ Z と、0~3の異種原子とを含む環状炭化水素構造を形成するアルキレン、不飽和アルキレン、置換アルキレンまたは置換不飽和アルキレンである。異種環式環の炭化水素環は脂肪族、オレフィン系、芳香族または不飽和及び置換基の度によるそれらの組合せである。置換基はアルキル、アルケニル、アルキニルまたはアリルでありうるし、またここに限定されたような0~6の置換基群を含む。異種原子は正規な共原子価の構または硫黄、ホスフェートまたはスルfonylなどのオニウムまたは酸化された状態を含む。これらはまた窒素、酸素、水素基、カルボニルまたは共原子価ハロゲンを含むが、これらは Z に直接結合されない。 R^2 及び R^3 は別個に上記と同じく限定され、好ましくは各 R は別個に1~6の炭素原子及び0~2の酸素または窒素などの異種群を含む。 Z 、 n 及び X^m は夫々別個に上記と同一に限定される。〕の1つまたはそれ以上の形式により別個に限定されたポリマー繰り返し単位の実質的部分を有する。

他の好ましい種類のカチオニ性ポリマーは次式の1つまたはそれ以上の形式によつて別個に限定されたポリマー繰り返し単位の実質的部分を有する。



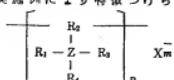
〔式中、 R^1 は実質上直鎖状または分岐された外形に在るアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリレンまたはそれらの組合せである。 R^1 は2~40の炭素原子、0~3の異種原子または群および Z に限定されたような0~10の置換基を含む。 R^2 、 R^3 および R^4 は1~40の炭素原子、0~3の異種原子または群及びここに限定したような0~10の置換基を含む水素またはアルキル、アルケニル、アリルまたはそれらの組合せで、それを除けばそれらはポリマー鎖中にはない。 Z への R^1 の垂下鎖は單一な直接結合から、 Z と異種原子を含むポリマー鎖との間の数個の原子を有する枝へと配列しうる。それを除けば異種原子または

群は直接 Z に結合されない。 Z 、 X 、 m 及び n は上記限定に同じである。

カチオニ性ポリマーの例はここに示されたポリマーの実質的部分を含むポリマー及びコポリマーを含む。

本発明の有很多カチオニ性ポリマーは一般に脂肪族、脂環族または芳香族鎖を有する第4またはカチオニ性原子としての窒素、または構を有する第4ポリマーと考えられる。3個または4個の硫黄はポリマー内の第4空または構と置換できる。カチオニ性原子対炭素原子の比は約1:2~1:36が好ましく、そして約400以上で、好ましくは約30,000以上である。有機の多カチオニ性ポリマーは極性があり、それ故一般に水性媒体などの極性基またはキヤリヤー液体に可溶である。

本発明の好ましい有機多カチオニ性ポリマーは次の式および実施例により特徴づけられ、辨証される。



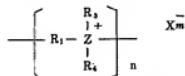
〔式中、 R_1 は2~40の炭素原子または水素基を含む脂肪族、脂環族、または芳香族の基で、 R_1 が脂環族なる時は、 Z 、 R_2 、 R_3 または R_4 は環内にありうる。 R_2 、 R_3 および R_4 は R_1 のように別個に限定された、0~6の炭素原子および0~2の酸素または窒素原子を含む有機の基である。; R_1 が脂環族である時、それは有機多カチオニ性ポリマー鎖内にあつても、なくてもよい。; Z が硫黄なる時、 R_4 は存在しない。; Z は窒素、構または硫黄から導かれたようなカチオニである。;

X^m はハイドロ、ナイトレート、サルフェート、バイサルフェート、カルボネート、ハイドロオキサイド、ポレート、オキサイド、アジド、サイアナイト、ホスフェートなどのようなアニオンである。; n は約400~6,000,000、好ましくは少なくとも約1,000、さらに好ましくは約30,000以上の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマー内のモノマー数に等しい整数である。; そして n は電気的中性を維持するに必要なアニオン数に等しい整数である。

有機または炭化水素基は直鎖、分岐または脂環族基、芳香族基、不饱和基、置換基またはそれらの組合せであります。有機の基は同種脂肪族または異種脂肪族、すなわち酸素または窒素などの他の原子を含んでも、含まなくてもよい。かようにして、有機の基は置換、または不置換アルキル、アリルまたは各基が0~40、好ましくは0~6の炭素原子を有するそれらの組合せでもよい。

上の種類の有機多カチオン性ポリマーは次の好ましい下級の種類に分割することができる。

A. アルキル多カチオン性ポリマー



[式中、 R_1 は2~40の炭素原子、好ましくは2~12の範囲内の炭素原子を含む2価の直鎖または分岐アルキル基である。]

R_2 は R_1 内に含まれる。;

R_3 は0~6の炭素原子、好ましくは1~3の炭素原子を含む普通の、または分岐アルキルまたは水

素である。;

R_4 は R_3 と同一に限定された基であるが、それは R_3 と同一であつてもなくともよく、例えば R_3 のメチルで R_4 一プロピルであります。;

Z が酸素なる時は、 R_4 は存在しない。;

Z は窒素、構または酸素から導かれたようなカチオンである。;

X はハライド、ナイトレート、サルフェート、

ハイドロオキサイドなどのようなアニオンである。;

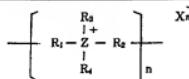
m は約1,500~6,000,000の範囲内の分子量を与えるに必要なポリマー内のモノマー単位の数に等しい整数である。

m は電気的中性を維持するに必要なアニオンの数に等しい整数である。

上記下の種類に対しては好ましい平均分子量は約3,000,000まで、特に最少粘土に対しては約40,000以上または80,000で、ポリマーの最高粘度水溶液に対しては約100,000~3,000,000の間の範囲にある。この下の種類の1つの選れた群は、 Z が窒素なる時、 R_3 及び R_4 の少なくとも1

つは水素、メチル、エチルまたはプロピルではない。

B. 異種脂肪族多カチオン性ポリマー



[式中、 R_1 はアリル、アルキル、アリルアルキル、アルキルアリル、アルケニルまたはそれらの組合せである。 R_2 がアルキルなる時、それは1つまたはそれ以上の異種原子または群を含むか、またはそれを添付される。 R_3 がアリルまたはアルキルアリルなる時、それは1つまたはそれ以上の異種原子または群を含むか、または添付される。 R_4 はノルマルな異種アルキルであるか、または異種原子または群を通じ広く分岐してもよい。異種原子または群はエチレン系(CH_2-CH-)、アセチレン系($-C\equiv C-$)、アリル、または窒素、構または酸素で、正規の共有結合においては部分酸化された、例えばスルフォンでもよく、あるいはオニウム状態では他の異種原子または群は酸素、ヒドロ

キシル、カルボニルまたは共有原子価ハロゲンであります。エチレン系またはアリルを除いては異種原子または群は直接 Z に結合されない。

R_2 は不置換アルキルであるか、あるいは R_1 と同一に限定しうるがそれは R_1 と同一である必要はない。 R_2 は R_1 中に包含されうる。

R_3 は1~6の炭素原子、水素を含むアルキルでありますか、またはそれは R_1 の1価の形態として限定されうるが、それは R_1 と同一である必要はない。

R_4 は R_3 の如く限定されるが、 R_4 と同一である必要はない。 Z が酸素なる時、 R_4 は存在しない。 Z は窒素、構、または酸素から導かれたものなどのカチオンである。

X はハライド、ナイトレート、サルフェート、ハイドロオキサイドなどのようなアニオンである。

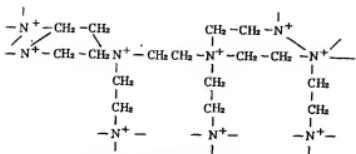
m は約4,000~6,000,000の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー数に等しい整数である。

m は電気的中性を維持するに必要なアニオン数

IC 等しい整数である。)

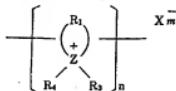
ポリマーは主ポリマー鎖が任意の選択であり、かつ R_1, R_2, R_3 及び R_4 がいかなる特定の Z の周りの任意の選択であるような R_1, R_2, R_3 または R_4 を通する分枝もできる。好ましい分子量の範囲は約 15,000~800,000 である。

代表的な分枝ポリマーは下記のようである。



アニオンは明確のため省略される。

C. 鎌を含む多カチオン性ポリマー



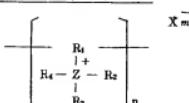
必要はない。Z が鎌である時、 R_4 は不在である。Z は宿主、鎌または鎌から導かれたようなカチオンである。

X は約 400~6,000,000 の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー中のモノマー数に等しい整数である。

m は電気的中性を維持するに必要なアニオン数に等しい整数である。

モノマー単位を含む場合は Z、他の異原子、 R_1 (1 位または 2 位) または R_1 上の分枝を通じてもよい。好ましい分子量範囲は約 1,500~800,000 である。

D. 垂下多カチオン系ポリマー



(式中、 R_1 はアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリレン及びこれらを組み合せた連鎖

R_2 は Z を含む異常環式環を形成するアルキレン不飽和アルキレン、置換アルキレンまたは置換不飽和アルキレンである。異常環式環は不飽和度による脂肪族、オレフィン系または芳香族である。置換基はアルキル、アルケニル、アルキニル、またはアリル分枝でありうるか、または置換基は環内に含まれ、環に付属され、あるいは分枝に付属された異種原子または異種群でありうる。異種原子または群は鎌、または鎌 (正規の共有原子価 において、オニウムまたは酸化された状態、例えばホスフェートまたはスルホン) 宿主、酸素、ヒドロキシル、カルボニル、または共有原子ハログンであり得、制限は異種原子または群が直接乙に結合されていないことである。

R_3 は水素基または 1~6 の炭素原子及び 0~2 の酸素または窒素原子を含む有機の基である。モノマー単位が Z を通じて結合されたある種のアリル多カチオン性ポリマーの場合には、 R_3 は不在でもよい。

R_4 は R_3 と同じに規定されるが、 R_3 と同一である

または分枝である。 R_1 は垂下鎖に、分枝鎖に、ポリマー連鎖上または連鎖中に異種原子または群を含みうる。異種原子または群は鎌、または鎌 (正規な共原子価 では、オニウムまたは部分酸化された状態、例えばスルホン)、宿主、酸素、ヒドロキシル、カルボニル、または共原子価ハログンであり得、制限は異種原子または群が直接乙に結合されないことである。垂下の鎖は單一な結合から Z をポリマー鎖に連結する長さの R_1 の数原子の長さの枝に至る範囲のものである。

R_2, R_3 及び R_4 は別個にアルキル、アルケニル、アリルまたはそれらの組合せとして限定できるか、または水素でもありうるが、それらを除けば、それらは R_4 と異なり、ポリマー鎖内には存在しない。 R_2 がアリルなる時、異常環式環内に Z を含み、かつ (または) Z が鎌なる時は、 R_3 または R_4 は存在しないかもしだれない。

Z は宿主、鎌または鎌 (正規の共有原子価 において、オニウムまたは部分酸化された状態) である。1 つの選れた種類においては、3 つの R 群中 2 つ以上は水素ではあり得ない。他の

選れた種類においては、Rはアリルで置換を含む時、アリル置換は少なくとも1つの置換基を有するか、または他の異種原子または群を含む。Xはハライド、ナイトレート、サルフェート、ハイドロオキサイドなどのようなアニオンである。

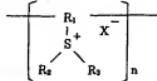
nは約400～6,000,000の範囲内の分子量を有するポリマーを与えるに必要なポリマー内のモノマー数に等しい整数である。

mは中性を維持するに必要なアニオン数に等しい整数である。

好ましい分子量は約1,500～800,000である。

次のものは下記に例示するような繰り返し単位を有する好ましい多カチオン性のポリマーの例である。

(II) Zが酸性なる場合のスルホニウムポリマー



そして1つの例は次のモノマーから導かれる。

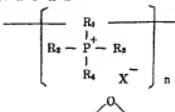
$H_3-C(=O)-CH_2-CH_2-S^+(CH_3)_2-C\ell^-$ 、ポリ(2-ア

クリロキシエチルジメチルスルホニウムクロライト)；

$R_1 = 2 - \text{アクリロキシエチル}$ 、 $R_2 = \text{メチル}$ 、 $R_3 = \text{メチル}$ 、 $R_4 = \text{存在しない}$ 。そして $X = \text{クロライド}$

上式及びR群はR群が水素でない場合のポリマーを示す。

(II) Zが酸性なる場合のホスフォニウムポリマー

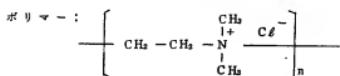


そして例示モノマーは $H_3C - CH - CH_2P(C_6H_5)_2C\ell^+$ 、グリシルトリプチルホスホニウムクロライド；
 $R_1 = \text{グリシル}$ 、 $R_2 = \text{ブチル}$ 、 $R_3 = \text{ブチル}$ 、 $R_4 = \text{ブチル}$ そして $X = \text{クロライド}$ ；

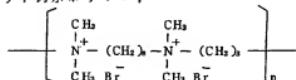
上記の例はカチオンZが垂下し、ポリマー鎖内になく、かつR群の少なくとも3つが同じである場合のポリマーを示す。

(III) Zが塩基なる場合の第4アソニウムポリマー

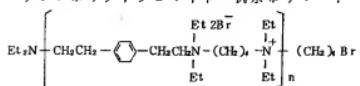
マ-：(3a) 必須のアルキル第4化合物、例示



ポリ(ジメチルエチレンアソニウムクロライド)、例示ポリマー-：

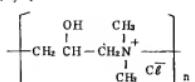


1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレンポリメトプロマイド、例示ポリマー-：

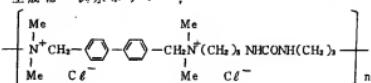


1,4-ビス(2-ジエチルアミノエチル)ベンゼンと1,4-ジプロモブタンとの縮合生成物

例示ポリマー-

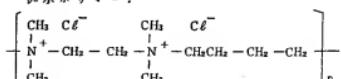


ジメチルアミンとエピクロロヒドリンとの縮合生成物、例示ポリマー-：



1,3,ビス[3-(ジメチルアミン)プロピル]原素と4,4'-ビス(クロロメチル)ビフェニルとの縮合生成物。

例示ポリマー-：



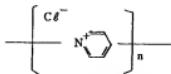
N, N, N', N' -テトラメチル-エチレンジアミンと1,4-ジクロロブタンとの縮合生成物；

上記の例はR群が水素でない場合；カチオンZがポリマー鎖内に在る場合を示し、そして第2の例ではまたR群の1つの中に在り；R群の2つが同一で、R群の2つが異なる；そしてここではR群の少なくとも2つは直鎖状の脂肪族基で、その1つ及び(または)2つの異なる基はポリマー鎖

内にない。

(3b) 硫式環内の必須第4化合物

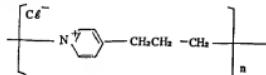
例示ポリマー：



4-クロロピリジンの総合生成物

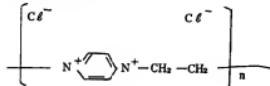
(3c) 必須アルキル、アリル第4化合物

例示ポリマー：



1-(4-ピリジル)-3-クロロプロパンの総合生成物：

他の例示ポリマー：



ピラジンと、1,2-エチレンジクロライドとの

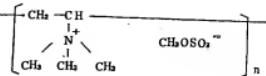
特開昭57-190075 (15)

総合生成物：

上記の例はポリマー鎖内に1つまたはそれ以上のカチオン性Z群を、そしてポリマー鎖内の芳香族基にもポリマー鎖内の2つの異なるR基を有するポリマーを示す。かくしてこの例は異種環式環と直鎖状R群がポリマー鎖内にあることを示す。

(3d) 垂下するアルキル第4化合物

例示ポリマー：

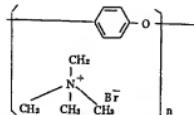


ポリ(ビニルトリメチルアンモニウムメチルサルフェート)

上例は垂下するカチオン性Z基と、同一であるがポリマー鎖内のR群とは異なる垂下R群とを有するポリマーを示す。かくして、Z及び3つのR群はポリマー鎖中にない。

(3e) 硫式骨格上の垂下第4アンモニウム化合物

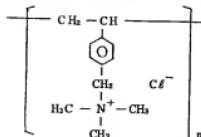
例示ポリマー：



上例はポリマー鎖中に芳香族及び異種基を有するポリマー、垂下カチオン性Z基及び脂肪族であり、水素でなく、またポリマー鎖内にない3つのR群を示す。

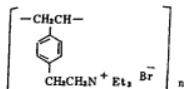
(3f) 炭素環式環上の垂下第4化合物

例示ポリマー：



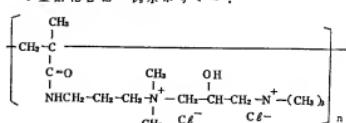
ポリ(ビニル-4-ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)

例示ポリマー：

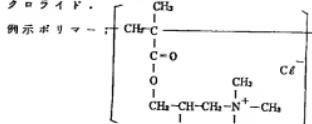


ポリ[4-(2-(ジエチルアミノ)エチル)ステレン]

(3g) ポリメタクリレート骨格上の垂下第4窒素化合物 例示ポリマー：

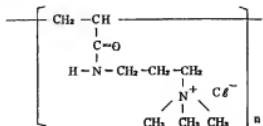


メタクリルアミド-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ-6-ヒドロキシノナメチレン ポリメトクロライド。



ポリ(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシブロピルトリメチルアンモニウムクロライド)；
上記の例は、その1つがポリマー鎖内に在り、3つの脂肪族R基は1つがカチオン性Z群を含む異なるR基を示し、異種原子はポリマー鎖内になら。

他の例示ポリマー：

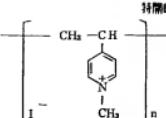


ポリ(アクリルアミド-3-ブロピルトリメチルアンモニウムクロライド)；

上例は垂下R群及びポリマー鎖内にないカチオンを有し、1つがポリマー鎖内の脂肪族基、そして異種原子と1つ以上のZ群を含む垂下群を有するポリマーを示す。

(3b) 垂下異構式鎖内の第4族元素化合物
例示ポリマー：

特開昭57-190075 (16)

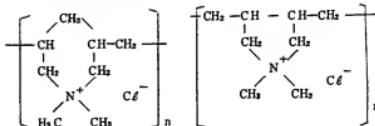


ポリ(4-ビニル-N-メチルピリジニウムアイオノイド)；

上式はカチオン性基でもあり、有機多カチオン性ポリマー鎖内にない垂下異構芳香族基を有するポリマーを示す。この種類の別の例はエピクロロヒドリンと、N-メチルピリジンとの縮合生成物である。

(3i) 第4族元素化合物を含む異構式鎖

例示ポリマー



ジアルリルジメチルアンモニウムクロライドの
ポリマー

上式は垂下Zカチオン及び同数の炭素原子を有する少なくとも2つのR群を有し、同数の炭素原子を有する2つのR群を有し、かつポリマー鎖内に直鎖状脂肪族基である垂下脂肪族R群を示す。この式は、また垂下部分を有するポリマー内の異構式脂肪族群をも示す。

多カチオン性ポリマーの上記種類および下の種類は実質上直鎖状または分岐状である。例(3a)、(3b)および(3e)は実質上直鎖状ポリマーと考えられる。例(1)、(2)、(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3h)および(3i)分岐状と考えられる。これらの例は例(1)、(2)、(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3h)および(3i)などの少なくとも1つの有機の基を通じ、かつ例(3a)のようなカチオン基を通じ分岐するのを示す。また例(3d)、(3e)、(3f)、(3g)、(3h)および(3i)は垂下カチオン基または異種群を通じ分岐を有するものと考えることができる。有機または無機アニオンを含む他のアニオンはハライド、サルフェート、サルホネート、アルキルサルホネート、ナイトレート、ハイドロオキサイド、直鎖アルキ

ルなどのよう示されたものと置換できる。次の例は本発明の種々の見解の追加の例証であり、ここに記載された知識についてこの技術の熟練者に本発明の実施方法を多数の変形を用いて教示する。

実施例1

異なる構造形式を有し、分子量800乃至2,600,000の範囲内にある一群のカチオン性有機ポリマーを5重量%の塩化カリを含む水中に溶解した。これらの混合物および使用濃度を表1および図1に掲載した。種々カチオン性ポリマー混合約3.8グラム(例)を使用して0.6重量%のヒドロキシエチルセルロース(密度1.5を有する)を含有する等級Hセメントスラリー800タを調製した。このセメントスラリーを配合機中で15分間混合した後、82.2°C(180°F)に保持されたパロイド高圧H過室に置いた。室内のスラリーを70.3 kg/cm²(1000 psi)の圧縮空気の圧力を適用し、底3.5メートルの米国標準量器に対し強制した。スラリーは膠液または液体をスラリーから分離せしめ以前に試験温度に20分間平衡状態を保持せし

めた。

スラリーから除去した液体を集め、実験例4に括めた試験に使用した。

表-1 テストにおいて使用されたカチオン性有機イリマーの構造

試験番号	ポリマー	分子量	構造式
2,3	ポリ(ジアルリジ メチルアンモニウム クロライド)	600,000	
4	ポリ(ジアルリジ メチルアンモニウム クロライド)	2,600,000	同上
5	1,5-ジメチル-1,5- ジブチジウムカチナ レンポリメトロマ イド	測定されず	
6	ポリ(ジアルミ ン-コ-エビクロロ ヒドリン)	800	
7	メタクリルアミド- 4,8-ジメチル- 4,8-ジアツ-6- ヒドロキシノナメチ レンポリメトクロラ イド	測定されず	

実施例 2

異なる構造形式の一連のカチオン性有機ポリマーと、2つの広く使用される既存損失添加物をセメントスラリー中に使用し、重合性液体損失添加物の効果を本発明のカチオン性有機ポリマーの効果と比較した。これらのデータを表-1に掲載した。

乾燥セメント重量 0.1% ~ 1.0% の基準において、既存損失添加物カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース及びポリ(アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸)はセメント

スラリーの液体損失を 88 ~ 99%だけ減少した。これに反し、同濃度のカチオン性有機ポリマーは液体損失を著しくは減少しなかつた。かくして、本発明のポリマーは液体損失添加物とは異なる作用を示す。

表-1 セメントスラリーに使用されたカチオン性有機ポリマー					
試験番号	ポリマー	5%水性媒化カリ 中のポリマー濃度 (ppm)	ポリマー: 乾燥セメント 重量比	30分 ^a における 液体損失 (%)	
1. なし	—	—	—	10,345 ^c	
2. カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	ポリサクライド	21,220	0.0100	9±3 ^d	
3. カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	ポリサクライド	10,610	0.0050	31±2 ^e	
4. カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	ポリサクライド	5,305	0.0025	821	
5. ポリ(アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸)	カチオン性	21,220	0.0100	57	
6. ポリ(アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸)	アニオン性	10,610	0.0050	985±42 ^{e,f}	
7. ポリ(アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸)	アニオン性	5,305	0.0025	1,213 ^e	
8. ポリ(シアルルヒドロキメタルアノニウムクライド)	カチオン性	21,220	0.0100	8,162±83 ^{e,g}	
9. ポリ(シアルルヒドロキメタルアノニウムクライド)	カチオン性	10,610	0.0050	14,516 ^e	
10. ポリ(シアルルヒドロキメタルアノニウムクライド)	カチオン性	5,365	0.0025	12,516 ^e	
11. ポリ(ジメチルアミンコエビクロロヒドリン)	カチオン性	21,220	0.0100	15,603±1,378 ^{e,f}	
12. ポリ(ジメチルアミンコエビクロロヒドリン)	カチオン性	10,610	0.0050	16,657	
13. ポリ(ジメチルアミンコエビクロロヒドリン)	カチオン性	5,305	0.0025	16,981	
14. ポリ(ジメチル-1,5-ジアザデカメチレン)	カチオン性	21,220	0.0100	16,915±1,126 ^{e,f}	

a. API I 級等級 H セメント

b. 温度 82°C (180°F)、適用圧力 70.3kg/cm² (1000psi)^g

c. 計算値

d. 2つの測定値の平均±平均偏差

e. 3つの測定値の平均±平均偏差

f. 8-5 重量%のアクリルアミド及び 1 重量%の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸

実施例 3

テフロンTM ポリマーのスリーブ試験室の寸法は内径 2.3.2 cm; 内部横断面積 4.23 d, サンドバックコラム高さ 8.0.4 cm, サンドバックコラム容積 3.3.0.9 d, そして孔底約 3.0 % であつた。

テフロンTM スリーブ室は 10 ダのオクラホマ原の砂 (70-170 米国メッシュ)、10.0 % のシリカ (約 270 米国メッシュ) 及び 5.0 % のワイオミングペントナイト; 10 ダのオクラホマ原の砂 (70-170 米国メッシュ); 及び 25 ダの 20-40 米国メッシュの砂で充填されていた (底から頂まで) 流体は適用圧力、3.5 kg/d (50 psi) を用い環境温度 (22.2°C (72°F)) においてこれらのコラムを通じて強制された。

7.5 重量 % の塩化ナトリウム、0.5 5 重量 % の塩化カルシウム、0.4 2 重量 % の塩化マグネシウム 6 水和物及び 9.1.5 3 重量 % の清水を混合して標準の実験室塩水を調製した。

ロキシエチルセルロースで処理されたセメント流出液は 5 % 塩化カリを含むに拘らず試験コラムを急速に閉塞した。かくして液体損失添加物のみを含むセメントスラリーからの流出液は粘土を安定化せず、砂の包みの透通性を大いに減少した。

これに反し、同濃度のカチオン性有機ポリマー、ポリ (ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)、ポリ (ジメチルアミノ-コ-エビクロロヒドリン) または 1,5-ジメチル-1,5-ジアザクシアメテレンポリメトロマイドのセメントスラリー中の存在は粘土質の砂の包みの透通性に消失を与えず、表-Ⅳ中に総括した試験 9, 12 及び 14 からの流量比のデータにより示されるように粘土を安定化する流出液を生じた。清水への粘土質の試験砂の露出後でも高い流量比はカチオン性有機ポリマーによる粘土の実質的処理と、これに続く粘土安定化が起つたことを示した。

この塩水を安定な流量比が達成されるまで、各試験コラムを通じて流した。この初期の塩水流量比は 1.0 0.0 % として定義された。次に各コラムを実施例 1 に記載したセメントスラリーから集めた液体 1.00°C で処理した。次の流量比実験結果を表-Ⅳに総括した。流量比は初期塩水流量比の % として表わした。

実施例 2 に記載した試験装置を実験用に用い表-Ⅳを掲めた。同一の実験条件と方法を使用した。

表-Ⅳに掲めた試験 2 及び 6 の結果の検討は液体損失添加物カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース及びポリ (アクリルアミド-コ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸) を含むセメントスラリーからの流出液が粘土を安定化しないことを示した。ポリ (アクリルアミド-コ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルフォン酸) で処理されたセメント流出液で処理された粘土試験砂を通る塩水の流れは清水を急速に試験コラムに挿入したのに初期流量比の 1.7.4 % に過ぎなかつた。カルボキシメチルヒド

表-IV-セメント流出液で処理した粘土砂コラムの流量比

試験番号 ^a	ポリマー	処理 ^b 後の相対流量比				
		初期塩水	塩水	清水	15% HCl ^c	清水
6	ポリ(アクリルアミド)-コ-2-アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸	100.0 %	17.4 %	1.8 % ^d	--	--
2	カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース	100.0 %	9	--	--	--
9	ポリ(アクリルアミド)アノニウムクロライド	100.0 %	112.0 %	156.5 %	119.6 %	133.6 %
12	ポリ(ジメチルアミノ-コ-エビカルボヒドリド)	100.0 %	110.5 %	135.7 %	102.5 %	126.0 %
14	1,5-ジメチル-1,5-ジアザベンザカタレン ポリメトロマイド	100.0 %	118.2 %	144.2 %	63.5 %	137.0 %

a. 実験の詳細については実施例3参照。試験番号は実施例3と表-Ⅲの試験番号に対応する。

b. 処理は実施例1及び2のセメントスラリーから除去された液体100.0%であつた。

この液体は試験コラムへの注射後5ミクロンのフィルターペーパーを通じて通過した。

c. コラムは僅か7.1%の処理溶液の注入後閉塞した。

d. 初期の値、コラムは僅か1.0%の清水注入後閉塞した。

実施例4

実施例1に記載したスラリーから除去した液体を使用し、実施例3に記載したように粘土質の砂コラムを処理した。結果を表-Ⅴに示した。

試験1(表-Ⅴ)において、セメント水和液体はポリマーを含まなかつた。コラムをセメントから失われた液体100.0%を以て処理した後、それはセメントスラリーから失われた液体の処理の際、急速に閉塞した。

試験2(表-Ⅴ)において、ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)の6555ppm溶液を使用してセメントを水和した。コラムをセメントから失われた液体100.0%で処理した後の塩水流量比は初期塩水流量比の4.7.1%であつた。この塩水に就いて清水の注射を行つた。清水の流量比は初期塩水流量比の5.6.7%であつた。これらの結果は実質的な粘土の安定化が起つたことを示した。次にコラムを400.0%の水性塩水で処理した。この酸溶液を注射した清水の流量比は初期塩水流量比の18.25%でポリマーが処理に安

定であつたことを示す。初期塩水流量比に対して増加した流量比は試験コラム内の微細粒子の懸解離によつて惹き起されたものである。

同じポリマーを試験3で使用した。ポリマー濃度はセメントを水和するに用いた液体内で6555ppmから13096ppmに増加した。

ポリマー対セメントの重量比は0.3.1%から0.6.3%に増加した。(表-Ⅲ参照)この増加の効果は塩水および100.0%のセメント流出液で試験コラムを処理した後の清水流量比において明らかに認めることができる。塩水流量比は初期塩水流量比(試験2における4.7.1%と比較して)の6.1.2%であつた。しかるに清水の流量比は初期塩水流量比(試験2における5.6.7%と比較して)の6.1.2%であつた。処理は再び1.5%塩水への露出に対し安定であつた。;酸性化後の流量比は初期塩水流量比の16.0.0%であつた。

試験2および3における高い分子量ポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)2,600,000対600,000は試験4で使用した。

セメントを水和するに用いた液体中のポリマー濃度は 6.680 ppm で試験 2 におけると殆んど同一であつた。試験コラムをセメントスラリーから失われた液体 100 cc を以て処理した後、塩水流量比は 2.5.6 % で、清水の流量比は初期塩水流量比の 2.2.3 % であつた。コラムを酸性化した後の清水の流量比は元の塩水流量比の 7.8.9 % であつた。これらの結果はこの高分子量ポリマーが実質上粘土を安定化することを示した。試験 2 と 4 との比較はより高分子量のポリ(ジアルリルジメチルアンモニウムクロライド)が効果の少ないことを示した。

試験 2, 3, 4 においては、第 4 硝素原子化合物が異常濃度領域に在つた。(表-1 参照)

1.5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレンポリメトプロマイドを用いる試験 5 においては、第 4 硝素原子化合物がポリマー骨内に在つた。セメントを水和するに用いた液体中のポリマー濃度は 6.217 ppm であつた。

再び使用したポリマーの全量はセメントの重量

の約 0.3 % であつた。(表-2 参照) 試験コラムを 100 cc のセメント混出物で処理(表-5 参照)した後の塩水流量比は 4.1.2 % で、清水の流量比は初期塩水流量比の 1.04.0 % で実質上粘土安定化が起つたことを示す。試験コラムを酸性化した後は、流量比は実質的に留まつた。

試験 6 に使用したポリマー、ポリ(ジメチルアミン-コーエビクロヒドリン)もまたポリマー骨内に第 4 硝素原子を含んでいるが、(表-1 参照)他の異常底子。酸素もヒドロキシ群の形態内に含み、8.00 に過ぎない全く低分子量であつた。セメントを水和するに用いた液体内のポリマー濃度は 4.4.55 ppm であつた。使用したポリマーの全量は乾燥セメントの重量の 0.2 % であつた。(表-2 参照)セメントから失われた液体 100 cc を用いて試験コラムを処理した後の塩水流量比は 4.7.1 % であり、清水流量比は元の流量比の 5.1.8 % であつた。コラムを酸性化した後、清水流量比は初期塩水流量比の 1.03.5 % であつた。

試験 7 で使用したポリマー、メタクリルアミド

-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ-6-ヒドロキシノナメチレンポリメトクロライドは長い垂下鎖の末端に第 4 硝素原子を含んでいた。(表-1 における構造参照)セメントを処理するに用いた液体内のポリマー濃度は 9.983 ppm であつた。

(表-2 参照)試験コラムをセメントから失われた液体 100 cc を以て処理した後塩水流量比は 2.0.9 % で、清水流量比は処理前の初期塩水流量比の 2.8.3 % であつた。これらの流量比は著るしい粘土安定化の起つたことを示す。コラムを 1.5 % 塩酸 4.00 cc で処理した後の清水流量比は元の塩水流量比の 9.8 % であつた。

表V -セメント流出液を以て処理した粘土質砂コラムの流量比

試験番号	ポリマー	処理 ^a 後の相対流量比				
		初期塩水	塩水	清水	15%HCl	清水
1	なし	100.0%	0%	~	~	~
2	ポリ(ジアルリジメチルアンモニウムクロライド)	100.0%	47.1%	56.7%	152.6%	182.5%
3	ポリ(ジアルリジメチルアンモニウムクロライド)	100.0%	61.2%	61.2%	198.7%	160.0%
4	ポリ(ジアルリジメチルアンモニウムクロライド)	100.0%	25.6%	22.3%	75.9%	78.9%
5	1,5-ジメチル-1,5-ジアザウンデカメチレン ポリメトブロマイド	100.0%	41.2%	104.0%	51.7%	68.4%
6	ポリ(ジメチルアミノ-コ-エビクロロヒドリン)	100.0%	47.1%	51.8%	77.6%	103.5%
7	メタクリルアミド-4,8-ジメチル-4,8-ジアザ -6-ヒドロキシノナメチレンポリメトクロライド	100.0%	20.9%	28.3%	82.4%	98.0%

a. 処理は実験1におけるセメントスラリーから除去された液体100.0ccで行われた。

この液体は試験コラムへの注入出、5ミメクロの伊過紙を通じ伊過した。

b. 試験番号は表-1及び表-2における試験番号に対応する。